

008950021/7

008950021 WPI Acc No: 92-077290/10

XRAM Acc No: C92-035895

New spiro-oxazine photochromic material, for high durability - useful  
for repeated colour development dimming materials for window,

sunglasses, printing photosensitive copying and recording

Patent Assignee: (ASAG ) ASAHI GLASS KK

Number of Patents: 001

Number of Countries: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 4023884	A	920128	9210 (Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 90126826 (900518)

Abstract (Basic): JP 4023884

Photochromic material of formula (I) is new: X and Y are trifluoromethyl or F, each ring A and B is carbo- or hetero-cyclic aromatic ring opt. substd. besides X and Y, each R1-4 are H, 1-25C hydrocarbon or hydrocarbon with alkoxy, halogen e.g. F, Cl, Br or I, ester, cyano, nitro, (thio)ether, carbonyl, sulphonyl, (substd.) amino, imino, (thio)amido, urethane, urea, isocyanato, azo or hydroxy, thiol, carboxy or sulpho or metal salt and R2-3 can bond with each other to cyclise.

USE/ADVANTAGE - Photosensitive materials for reusable paper, copying, recording, memory, display, optical filler, masking, actinometer, paint, clothes, toys, sporting goods, cosmetic and ornamental materials and photosensitive materials for laser and holography. @ (6pp Dwg.No.0/1)@

Derwent Class: A60; D21; E13; G06; E23;

Int Pat Class: C07D-498/10; C09K-009/02

Derwent Registry Numbers: 0271-U

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-23884

⑫ Int.Cl.

C 09 K 9/02  
C 07 D 498/10

識別記号

庁内整理番号

B 8930-4H  
S 8415-4C

⑬ 公開 平成4年(1992)1月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック材料

⑮ 特 願 平2-126826

⑯ 出 願 平2(1990)5月18日

⑰ 発明者 松尾仁 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20

⑱ 発明者 須賀淳雄 神奈川県横浜市神奈川区菅田町138

⑲ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代理人 弁理士 内田明 外2名

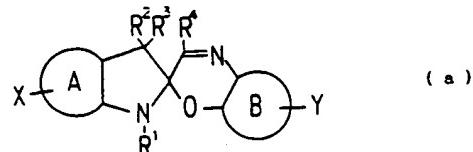
明細書

1. 発明の名称

フォトクロミック材料

2. 特許請求の範囲

一般式 (a)



(式中、X、Yはトリフルオロメチル基またはフッ素原子を示す。環A、BはX、Y以外にも置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、あるいは炭素数1~25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシリ基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一もしくは異なる置換基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合し環化していてもよい。)で表されるスピロオキサン系フォトクロミック材料。

基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシリ基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ同一もしくは異なる置換基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合し環化していてもよい。)で表されるスピロオキサン系フォトクロミック材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は空用調光ガラス、カーテン、サングラス、スキー用ゴーグル等の調光材料、再生使用可能なコピー用紙等の印写用感光材料、複写材料、または各種の記録・記憶材料、表示材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料、あるいは光学フィルター、マスキング用材料、光量計、ディスプレー用材料、または塗料、衣料、玩具、スポーツ用品、化粧品、豪華品用材料として有用な新規フォトクロミック

特開平4-23884 (2)

材料に関するものである。

[従来の技術]

フォトクロミック化合物は数多く知られており、代表的なものにスピロビラン化合物がある。(G. H. Brown, "Photochromism", Wiley Interscience, New York (1971))

またスピロオキサジン化合物が紫外光により発色、熱または可視光により消色するフォトクロミック性を有することは知られている。例えば、特公昭45-28892号、特公昭49-48631号、特開昭55-36284号、特開昭61-53288号、特開昭61-263982号、特開昭62-33184号、U.S.P. 4342668にはスピロナフトオキサジン系化合物の置換誘導体および該化合物を含有するフォトクロミック材料が提案されている。

また、特開昭60-53586号、特開昭62-288682号にはベンゼン環、ナフタ

レン環にトリフルオロメチル基を有するスピロオキサジン系化合物を用いたフォトクロミック材料が開示されている。

また、特開昭60-112880号、特開昭62-153292号にはスピロビリドベンゾオキサジン系化合物および該化合物を用いたフォトクロミック材料が提案されている。

また、特開昭62-164685号、特開昭63-30489号にはスピロフェナンスロオキサジン系化合物および該化合物を使用した感光材料が提案されている。

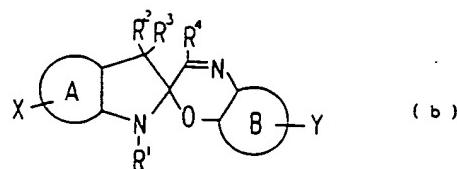
[発明が解決しようとする問題点]

スピロビラン化合物は光発消色の繰り返し耐久性に問題があった。また公知のスピロオキサジン化合物は前記化合物に比べて繰り返し耐久性は向上しているものの、実用化レベルにおいてはまだまだ不十分であった。

[問題点を解決するための手段]

本発明は前記問題点を解決するための新規フォトクロミック材料に関するものである。

本発明のフォトクロミック材料は下記の一般式 (b) で表される X、Y にトリフルオロメチル基またはフッ素原子を導入した新規スピロオキサジン系化合物を含有することにより上記の問題点を解決するものである。



(式中、X、Yはトリフルオロメチル基またはフッ素原子を示す。環A、BはX、Y以外にも置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環芳香環を示す。R¹、R²、R³、R⁴は水素原子、あるいは炭素数1~25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン

基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基を示す。R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ同一もしくは異なる置換基であり、R¹、R²は互いに結合し環化していてもよい。)

上記式 (b) において、X、Yはトリフルオロメチル基またはフッ素原子を示し、それぞれ同一もしくは異なっていてもよい。好ましくはX、Yが両方ともトリフルオロメチル基である。

また上記式 (b) で表される化合物において環A、BのX、Y以外にも置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、キノリン環、フェナンスレン環、アントラセン環、ピリジン環等が挙げられる。好ましくは環Aはベンゼン環、ピリジン環であり、環Bはナフタレン環、キノリン環、フェナンスレン環である。これらのX、Y以外の置換基としてはジフルオロメチ

特開平4-23884 (3)

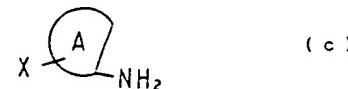
ル基、フルオロメチル基、Cl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基、炭素数1～25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基等が挙げられる。

またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>としては、アルキル基、アルキレン基等を介してもう一つのスピロオキサジ

ン環と結合し、全体として二量体の化合物を形成したものも挙げられる。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、A環、B環に二重結合、シランカップリング基等の反応性基を導入し、マトリックス材料と結合させることも出来る。

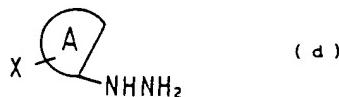
本発明の新規フォトクロミック材料は、一般式(a)のX、Yにトリフルオロメチル基またはフッ素原子を導入することにより光発色性の繰り返し耐久性に極めて優れ、実用化レベルにおいて使用可能であるという特徴を有する。

本発明の化合物は、例えば次のようにして製造することが出来る。下記一般式(c)

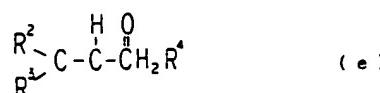


(式中、X、及び環Aは前記定義に同じ。)で表されるアミノ誘導体にNaNO<sub>2</sub>によるジアゾ化、Na<sub>2</sub>S O<sub>4</sub>による還元を行い、下記

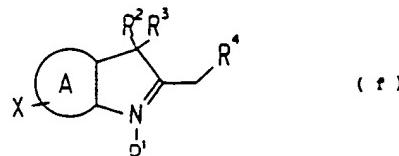
一般式(d)



(式中、X、及び環Aは前記定義に同じ。)で表されるヒドラジン誘導体を得た。これを下記一般式(e)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記定義に同じ。)で表されるケトンと反応させた後にフィクシャー-インドール反応を行うことにより下記一般式(f)



(式中、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及び環Aは前記定義に同じ。)で表されるインドレン誘導体を得た。また、下記一般式(g)



(式中、Y、環Bは前記定義と同じ。)で表されるヒドロキシ誘導体をNaNO<sub>2</sub>にてニトロ化することにより下記一般式(h)

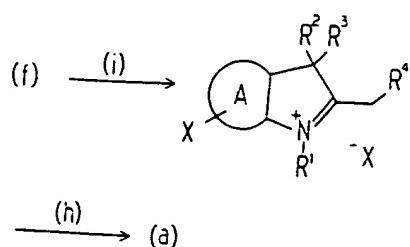


(式中、Y、及び環Bは前記定義と同じ。)で表されるニトロソーヒドロキシ誘導体を得た。

ここで先に得られたインドレニン誘導体 (f) を下記一般式 (i)



(式中、XはIまたはSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、R'は前記定義と同じ。)と反応させた後にニトロソーヒドロキシ誘導体 (h) と反応させることにより製造できる。



インドレニン誘導体とニトロソーヒドロキシ誘導体のカップリング反応はインドレニン誘導体とR'Xを無溶媒あるいは溶媒中、0℃～150℃の反応温度で1時間～8時間反応した後

に、ニトロソーヒドロキシ誘導体、並びにトリエチルアミン、ビペリジン、ビペラジン、モルホリン等の塩基を加え、0℃～150℃の反応温度で1時間～8時間反応することにより実施される。好ましくはトルエン、エタノール等、トリエチルアミンの存在下、40℃～120℃で円滑に実施出来る。

本発明のフォトクロミック材料のマトリックス材料としては、ガラス、光学的に透明な樹脂、例えばポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、ニボキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリウレタン、(ハログン化)ビスフェノールAの(ウレタン変性)アクリレートポリマー、アモルファスボリオレフィン、及び上記樹脂の混合物または共重合体などを使用することが出来る。

マトリックス材料への本発明フォトクロミック

化合物の配合方法としては染色法、キャスティング法、配合されたポリマー溶液のコーティング法、または本発明フォトクロミック化合物をマイクロカプセル化した後に付着する方法、あるいは本発明フォトクロミック化合物中の二重結合、シランカップリング基等の反応性基とマトリックス材料を反応させることにより結合する方法等、各種の方法が適用出来る。

また、本発明のフォトクロミック材料においては、耐光性向上のために紫外線吸収剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系安定剤等を添加することも出来る。

#### [実施例]

##### [合成例 1]

イソプロピルメチルケトン-(4-トリフルオロメチル)フェニルヒドラゾンの合成

4-トリフルオロメチルアニリン25gをジオキサン100mlに溶解した後に水100mlと濃塩酸40mlを加えた。氷冷攪拌下、亜硫酸ソーダ11gの水溶液100mlを滴下後、亜硫酸ソーダ56gの

水溶液200mlを加えた。室温にて一晩放置した後に80℃まで加熱した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去した。得られた残渣にイソプロピルメチルケトン20gを加え2時間加熱還流した後、減圧蒸留することにより表記の化合物を20g得た。

##### [合成例 2]

5-トリフルオロメチル-2,3,3-トリメチルインドレニンの合成 イソプロピルメチルケトン-(4-トリフルオロメチル)フェニルヒドラゾン(4-トリフルオロメチル)フェニルヒドラゾン20gを酢酸120mlに溶解し90℃にて一晩攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣を減圧蒸留することにより表記の化合物を12g得た。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ 1.3ppm(s, 6H), 2.3ppm(s, 3H), 7.4～7.7ppm(m, 3H)

<sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, 基準) :

δ -62 ppm(3F)

特開平4-23884(5)

[合成例3]

5-トリフルオロメチル-1,2,3,3-テトラメチルインドレニニウムヨードジドの合成

5-トリフルオロメチル-2,3,3-トリメチルインドレン12gをクロロホルム50mlに溶解し、メチルヨードジド15gを加えた。60℃にて1日攪拌した後に反応液を分離することにより表記の化合物を17g得た。

[合成例4]

6-トリフルオロメチル-2-ナフトールの合成

6-ヨード-2-ナフトール16gをDMAc 400mlに溶解し、トリフルオロ酢酸ナトリウム27gとヨウ化第一銅19gを加え、160℃にて4時間攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、表記の化合物を5g得た。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>Cl) : δ 5.8 ppm (b,s,

1 H), 7.0~8.0 ppm (m, 6 H)

<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Cl, 基準) : δ -61 ppm (3 F)

[合成例5]

5-トリフルオロメチル-1,3,3-トリメチル-8'-トリフルオロメチル-スピロ[インドリン-2,3'-ナフト(2,1-b)(1,4)オキサジン]の合成

6-トリフルオロメチル-2-ナフトール5gを1N水酸化ナトリウム水溶液25mlに溶解した。氷冷攪拌下、亜硝酸ソーダ5gの水溶液25mlを滴下した後に1N硫酸水溶液35mlを滴下し、室温にて3時間攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をエタノール50mlに溶解し、5-トリフルオロメチル-1,2,3,3-テトラメチルインドレニニウムヨードジド8.7gとトリエチルアミン3.2gを加えた。4時間加熱還流の後に溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、表記の化合

物を3.5g得た。この化合物を以下の実施例で用いた。

$\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>Cl) : δ 1.4 ppm (s, 6 H), 2.7 ppm (s, 3 H), 6.3~7.9 ppm (m, 8 H), 8.6 ppm (m, 1 H)

<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Cl, 基準) : δ -61 ppm (3 F), -62 ppm (3 F)

[比較合成例1]

5-トリフルオロメチル-1,3,3-トリメチル-スピロ[インドリン-2,3'-ナフト(2,1-b)(1,4)オキサジン]の合成

5-トリフルオロメチル-1,2,3,3-テトラメチルインドレニニウムヨードジド5gをエタノール50mlに溶解し、トリエチルアミン2gと1-ニトロソ-2-ナフトール2.3gを加えた。3時間加熱還流の後に溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマ

トグラフィーにて分離精製し、表記の化合物を4.1g得た。

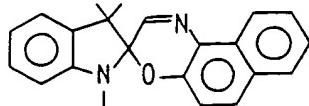
$\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$

[比較合成例2]

1,3,3-トリメチル-8'-トリフルオロメチル-スピロ[インドリン-2,3'-ナフト(2,1-b)(1,4)オキサジン]の合成 5-トリフルオロメチル-1,2,3,3-テトラメチルインドレニニウムヨードジドの代わりに、1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンを用い合成例4と同様の手法にて表記の化合物を合成した。

$\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$

[比較例3]



$\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$

## 【実施例】

ポリビニルブチラールの30%トルエン：イソプロピルアルコール(42:58)混合溶液にスピロオキサジン化合物のトルエン溶液を加え複拌した。この溶液からキャスト製膜し約50μの厚さのフィルムを得た。室温にて2時間風乾、40℃にて1時間乾燥したものを測定に用いた。

色素／ポリマー = 0.15 (mol/g) 結果を第1図に示した。

## 【発明の効果】

本発明の新規フォトクロミック材料は光発色の繰り返し耐久性に極めて優れるという特徴を有し、実用レベルにおいて十分な耐光性を有する。

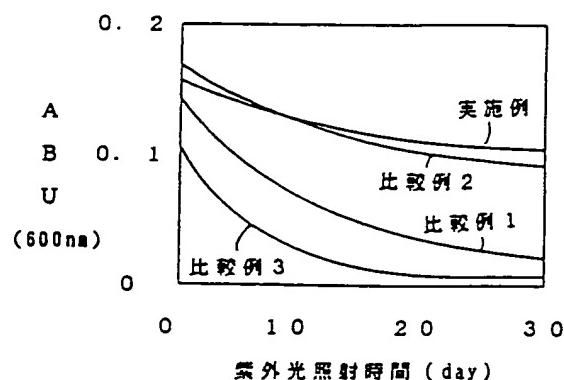
このような本フォトクロミック材料は窓用調光ガラス、カーテン、サングラス、スキー用ゴーグル等の調光材料、再生使用可能なコピー用紙等の印写用感光材料、複写材料、または各種の記録・記憶材料、表示材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料、あるいは

光学フィルター、マスキング用材料、光量計、ディスプレー用材料、または衣料、装飾品用材料として使用される。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例における紫外光照射時間と吸光度(ABU)の関係を示す図である。

代理人 内藤 明一  
印人 西亮夫  
西亮夫



第1図